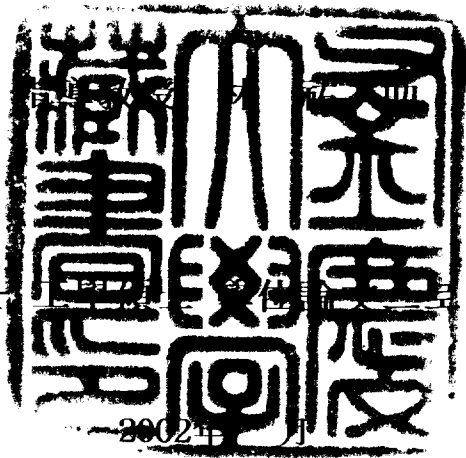


工學碩士 學位論文

알루미늄합금 원통냉각기의
부식 특성에 관한 연구

이 論文을



提出함

釜慶大學校 産業大學院

機械工學科

金 聖 鎭

金 聖 鎭의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 日

主	審	工學博士	李 守 鍾
委	員	工學博士	李 度 衡
委	員	工學博士	林 祐 助



목 차

Abstract	3
Nomenclature	5
1. 서론	6
2. 시험편 및 실험방법	9
2.1 시험재료	9
2.2 부식시험편	10
2.3 부식실험장치	12
2.4 부식실험방법	14
2.5 캐비테이션 침식-부식 시험편	17
2.6 캐비테이션 침식-부식 실험장치	18
2.7 캐비테이션 침식-부식 실험방법	20
3. 실험결과 및 고찰	21
3.1 분극저항 거동	21
3.2 전면부식속도 특성	24
3.3 양극분극 거동	28
3.4 공식 및 간극부식 거동	31

3.5 알루미늄합금재 원통의 전지작용부식 특성	33
3.5.1 개로전위하에서 알루미늄합금재 원통의 전지작용 부식 경향	33
3.5.2 전지작용부식에 의한 알루미늄합금재 원통의 부식전류밀도 변화	34
3.5.3 전지작용부식에 의한 알루미늄합금재 원통의 전면부식 거동	36
3.6 캐비테이션 침식-부식 특성	39
3.6.1 캐비테이션 침식-부식 양상	39
3.6.2 캐비테이션 침식-부식 거동	45
4. 결론	48
참고문헌	49
사사	52

The Study on the Corrosion Characteristics of Al-Alloy Shell for Cooler

Sung-Jin Kim

*Department of Mechanical Engineering
Graduate School of industry
Pukyong National University*

Abstract

Recently, with rapid development in cooling water system like heat-exchanger, there occurs much interest in study of local corrosion.

In this paper, the corrosion experiment in fresh water was carried out to study the characteristics of corrosion for Al alloy, Cu and Naval Brass of the marine fresh water cooler.

Therefore, cavitation erosion test apparatus using 20khz, 24 μ m piezoelectric vibrator was employed and polarization test was applied to Al alloy, Cu and Naval Brass and galvanic couple.

Especially, this study was considered corrosion characteristics such as open circuit potential of the cooler shell and tube, corrosion current density, corrosion rate(mmpy), pitting and crevice corrosion, anodic corrosion by anodic potential increasing and characteristics of galvanic corrosion.

The main results obtained were as follows;

(1) The resistance polarization of Cu was appeared the highest, and Al-alloy and Naval brass was appeared similarly.

(2) The corrosion resistance to general corrosion was superior to order of $\text{Cu} > \text{Naval brass} > \text{Al-alloy}$.

(3) The control effect of local corrosion such as pitting and crevice corrosion on Naval brass was superior to Cu or Al-alloy.

(4) The galvanic corrosion of Al-alloy coupled with Naval brass was more duller than that of Al-alloy coupled with Cu.

(5) Naval brass was stabilized on the damages by cavitation erosion-corrosion and the cavitation damages of Al-alloy was more sensible than that of Cu.

Nomenclature

CR : Corrosion rate(mmpy)

d : Density of material(g/cm³)

E : Electrode potential(mV/SCE)

EW : Equivalent of material(g)

I : Current density(μ A/cm²)

I_{corr} : Corrosion current density(μ A/cm²)

OCP : Open circuit potential

R : Resistance(Ω)

R_p : Polarization resistance(k Ω)

R_t : Weight loss rate(mg/min)

SCE : Saturated calomel electrode

t : Testing time(min),(sec)

T.S : Tensile strength(kg/mm²)

W_t : Total weight loss(mg)

1. 序 論

최근 공업의 급속한 발전과 더불어 각종 기계장치들은 고속화 및 고출력화 되고 있으며, 사용환경조건은 오염화 및 다양화되고 있다. 이와같은 가혹한 조건에서 작동되는 기계장치와 설비들에 있어서 냉각장치(cooling system)는 필수불가결한 것이다. 특히, 선박 1척당 20여개의 열교환기가 필요로 되며, 자동차, 화학플랜트, 원자력발전소, 화력발전소, 제철소 폐열 이용장치 등 많은 곳에서 각종 열교환기가 사용되고 있고 사용 용도에 따라 다양한 환경에 접하고 있다.

그리고 전반적인 산업발전 및 소득증가에 따라 석탄, 석유 및 가스 등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유황화합물인 SO_2 , SO_3 및 H_2S , 질소화합물인 NO 와 NH_3 , 산화물인 CO 그리고 염화물인 HCl 과 Cl_2 등의 대기오염물질(substances for air pollution) 배출이 증대됨으로써 환경오염을 가속시키고 있다⁽¹⁾. 이들 대기오염물질 중에서 SO_2 , SO_3 , CO 및 HC 등은 대기 중의 수분이나 물에 혼입되거나 산성비에 의해 하천수나 강물 등의 담수가 산성화되며, HCl 및 Cl_2 등은 물에 혼입되면 일부는 가수분해에 의해 산성화된^(2, 3). 이와 같이 산성화된 담수가 바다에 유입함으로써 연안 해수는 오염화됨으로써 선박용 열교환기는 산성화된 청수 및 해수에 의한 부식손상이 가속된다.

일반적으로 소형 선박용 열교환기의 재질은 원통(shell)이나 커버(cover)는 주철(cast iron) 및 Al 합금재, 세관(tube)은 Cu ,

Al-Brass, Naval-Brass, Cu-Ni 등이 사용되고 있으므로 여러 가지 금속의 접촉에 의한 전지작용부식(galvanic corrosion)이 발생할 수 있다. 또한 유체의 유속에 의한 캐비테이션 침식-부식 손상이 일어날 수 있다. 특히, 일정 이상의 유속을 가진 오염담수 및 비저항이 낮은 해수 등을 냉각 매체로 사용할 때 전기화학적 부식반응과 기계적 침식반응에 의한 침식-부식(erosion-corrosion)손상^(4 ~ 8)이 나타나는 것으로 보고되고있다.

기계장치와 설비의 부재에 침식-부식이 중첩하여 발생하는 경우는 침식과 부식이 상호간에 가속하는 상승효과 때문에 기계장치와 설비의 수명에 치명적인 영향을 미친다. 그러므로 부식성 액체를 사용하는 기계장치와 설비에서는 금속재료에 미치는 침식-부식의 상승효과에 관한 연구가 요구되고 있다^(9 ~ 11). 또한 각종 열교환기에 사용되는 환경은 다종의 열전달 매체, 즉 해수, 청수, 증기, 윤활유 및 연료유 등이고, 이러한 열전달 매체의 온도 및 유속범위가 다양하기 때문에 사용용도에 적합한 내식성 재료의 선택 및 방식설계 방안이 요구되고 있다. 이러한 요구에 따라 열교환기의 세관재질인 Cu합금의 침식-부식, 응력부식균열(stress corrosion cracking), 탈아연 현상(dezincification) 등의 부식특성과 각 재질에 따른 내식성에 대한 연구는 지금까지 많이 이루어져 왔으나, Al-합금재의 실제 사용 환경 중에서 캐비테이션(cavitation) 침식-부식 거동에 대한 연구보고는 거의 찾아보기 힘들다^(12 ~ 20).

따라서 본 연구에서는 박용 고속디젤기관의 냉각용 청수냉각기에서

알루미늄합금 원통의 부식 특성에 관한 연구를 하기 위하여, 청수 환경 중에서 각 세관재질 및 원통의 부식실험 및 캐비테이션 침식-부식실험을 실시하였다.

이들 실험결과를 토대로 하여, 청수 환경 중에서 세관과 원통의 개로전위, 부식전류밀도, 연간부식률, 공식과 간극부식 및 양극전위의 상승에 따른 부식 및 전지작용부식 특성을 고찰하고, 캐비테이션 침식-부식 손상거동을 규명함으로써 청수 환경 중에서 선박 고속 디젤기관용 열교환기의 부식과 방식에 대한 최적화 설계 및 보수 유지의 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

2. 시험편 및 실험방법

2.1 시험재료

본 실험에 사용된 시험편의 재료는 박용 고속디젤기관의 청수냉각기(fresh water cooler)의 원통(shell)으로 사용되고 있는 알루미늄 합금재(Al-alloy, AC8A), 관판(end plate) 및 세관(tube)용으로 사용되고 있는 네이벌황동(Naval brass, C4621P)과 동(Cu, C1100-H)으로서, 그 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 1, Table 2 및 Table 3과 같다.

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties
of specimen, Al-alloy(AC8A)

Chemical composition(Wt%)									Mechanical properties	
Cu	Fe	Zn	Mg	Mn	Ni	Si	Ti	Al	Hardness (HB)	T.S (kgf/mm ²)
1.0	0.8	0.15	1.0	0.15	1.2	12.0	0.2	remain	52	18

* T.S : Tensile Strength

Table 2 Chemical compositions and mechanical properties
of specimen, Naval brass(C4621P)

Chemical composition(Wt%)					Mechanical properties	
Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	Hardness (HB)	T.S (kgf/mm ²)
62.0	0.20	0.10	1.10	remain	-	32

Table 3 Chemical compositions and mechanical properties
of specimen, Cu(C1100-H)

Chemical composition(Wt%)					Mechanical properties	
Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	Hardness (HV)	T.S (kgf/mm ²)
99.90	-	-	-	-	80	28

2.2 부식 시험편

부식실험에 사용된 Al합금, 네이벌황동 및 동(Cu)의 전기화학적 부식시험편은 Table 1, Table 2 및 Table 3과 같은 화학적 성

분과 기계적 특성을 가진 이들 재료의 판재로부터 절취하여 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 5 mm의 크기로 제작함으로써 유효노출 면적을 1.0 cm²로 하였으며, 전기화학적 분극시험을 위한 시험편의 형상과 크기는 Fig. 1과 같다. 이 시험편의 제작에 있어서 가공경화 및 열응력을 배제하기 위해 시험재료를 다이아몬드 휠 커터로 저속 절단한 후 시험편에 전선을 연결시키고, 호마이커로 마운팅(mounting)하였다.

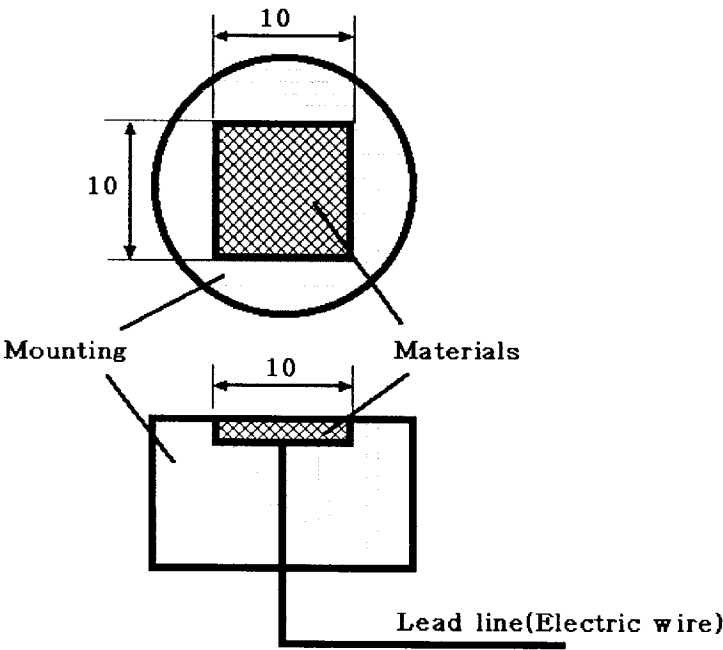


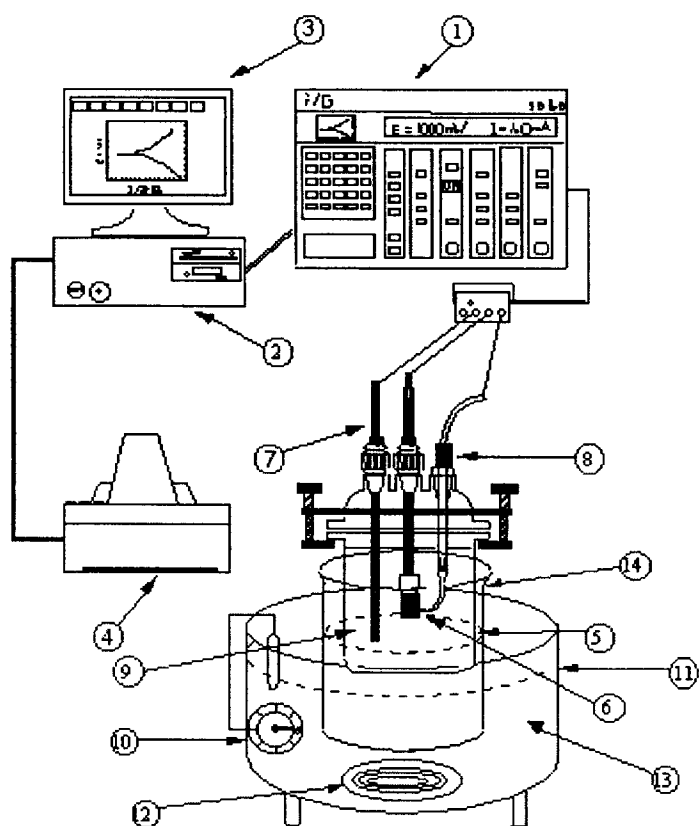
Fig. 1 Dimension of polarization test specimen(unit :mm)

2.3 부식 실험장치

본 실험에 사용된 부식 특성시험에 이용될 실험장치는 다른 부식·방식의 평가법 보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에 부식 및 방식 평가법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다.

부식시험에서 전기화학적 분극실험장치의 전체 계통도는 Fig. 2와 같고, Photo. 1은 본 실험장치의 외관이다.

이 분극실험장치는 기준전극으로 포화카로멜기준전극(SCE)을 사용하고, EG & G社의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat와 PC를 이용하였으며, M 352/252 corrosion software를 사용하여 분극 특성시험을 실시하였다. 여기서, 부식시험은 부식환경조 중에서 시험편을 알루미늄합금(Al alloy, AC8A), 동(Cu, C1100-H) 및 네이벌황동(Naval brass, C4621P)으로 하고, 기준전극은 포화 카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉으로 하였다.



- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| ① Potentiostat/Galvanostat | ⑧ Reference electrode |
| ② Personal computer | ⑨ Electrolyte |
| ③ Monitor | ⑩ Temperature controller |
| ④ Printer | ⑪ Heater body |
| ⑤ Corrosion cell | ⑫ Heating coil |
| ⑥ Specimen | ⑬ Silicon oil |
| ⑦ Counter electrode | ⑭ Heating beaker |

Fig. 2 Schematic diagram of polarization equipment

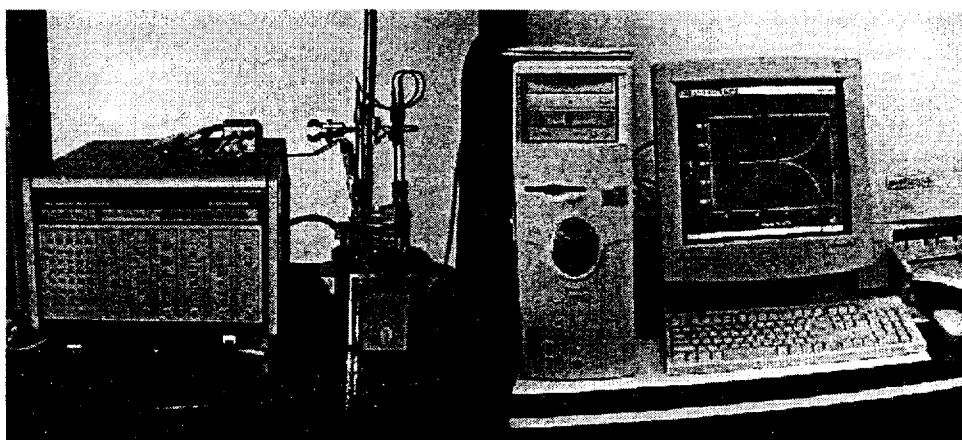


Photo. 1 Appearance of polarization equipment

2.4 부식 실험방법

본 연구의 부식실험에 사용된 Al합금, 네이발황동 및 동(Cu)의 분극거동을 EG & G 社의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat → Personal computer(M 352/252 corrosion software 장착) → Monitor 등을 거쳐서 Printer에서 분극곡선, 부식반응선도 및 부식 Data가 기록되도록 하였으며, 이 분극실험에 대한 흐름도(flow chart)를 Fig. 3에 나타내었다.

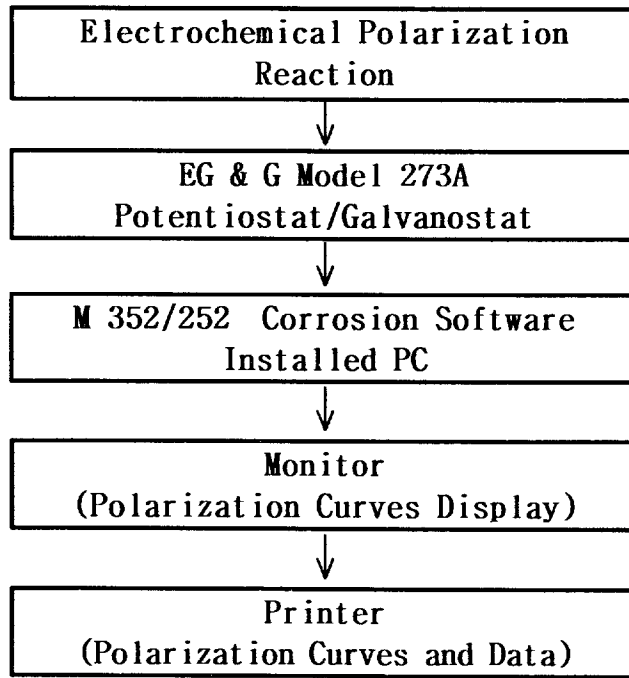


Fig. 3 Flow chart of polarization test equipment

또한 부식환경 조건은 비저항 $5000 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 청수로 하고, 각 부식용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath에 실리콘 오일을 주입하였으며, oil bath에 부식환경조를 설치하였다. 부식용액의 온도는 온도감지기를 설치하여, 온도를 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 범위로 일정하게 유지하도록 하였다

그리고 전기화학적 분극시험에 있어서 Fig. 1의 부식시험편 표면을 #400~1200번까지의 에머리 페이퍼를 이용하여 단계적으로 연마한 다음, 시험편 표면 거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하

기 위하여 연마기에서 산화알루미늄(Al_2O_3)분말을 이용하여 시험편 표면을 마무리 연마하였다. 그리고 증류수 중에서 초음파세척기로 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 열풍으로 건조시켰다. 이와 같이 표면처리 된 부식시험편을 Fig. 2의 분극시험장치의 회로도 와 같이 배선하였고, 시험편을 부식환경조에 침지한 후 자연전위에서 10분간 안정시키고 난 후 각 분극시험을 실시하였다.

이와 같은 전기화학적 분극실험조건은 Table 4와 같고, 분극저항을 알기 위한 Linear 분극실험, 부식전류밀도를 구하기 위하여 Tafel 분극실험, 간극부식과 공식(pitting) 등의 부식정도를 파악할 수 있는 Cyclic 분극실험, 금속의 부식거동을 예측하기 위한 Potentiodynamic 분극실험 그리고 인가전압에 의한 부식거동을 조사하기 위한 Potentiostatic 분극실험을 실시하였다.

Table 4 Experimental conditions of the polarization test

Instrument : EG & G 273A
Electrolyte : Fresh water(5000 $\Omega \cdot cm$)
Material : Al-alloy(AC8A), Cu(C1100-H) and Naval brass(C4621P)
Scan rate(mV/s) : 0.167
Specimen preparation : 1200 grid emery paper
Surface area of specimen : 10 mm ²
Temperature : 25 $\pm$ 1 $^{\circ}C$

2.5 캐비테이션 침식-부식 시험편

청수냉각기의 원통(shell)으로 사용되고 있는 Al-alloy(AC8A), 관판(end plate) 및 세관(tube)으로 사용되고 있는 Naval brass (C4621P)와 Cu(C1100-H) 등은 Table 1, Table 2 및 Table 3의 재료에서 절취하여 캐비테이션 침식-부식 시험편으로 사용하였다. 이 캐비테이션 침식-부식 시험편은 Fig. 4와 같이 직경 25mm, 두께 6mm의 원형 시험편으로 제작하였다. 또한 침식-부식 시험편 표면은 사포 1200번으로 연마한 후, 증류수 중에서 초음파 세척기를 이용하여 불순물을 제거한 후 실험하였다.

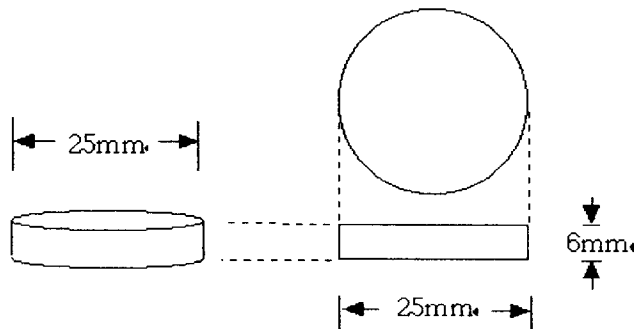


Fig. 4 Shape of specimen for cavitation erosion test

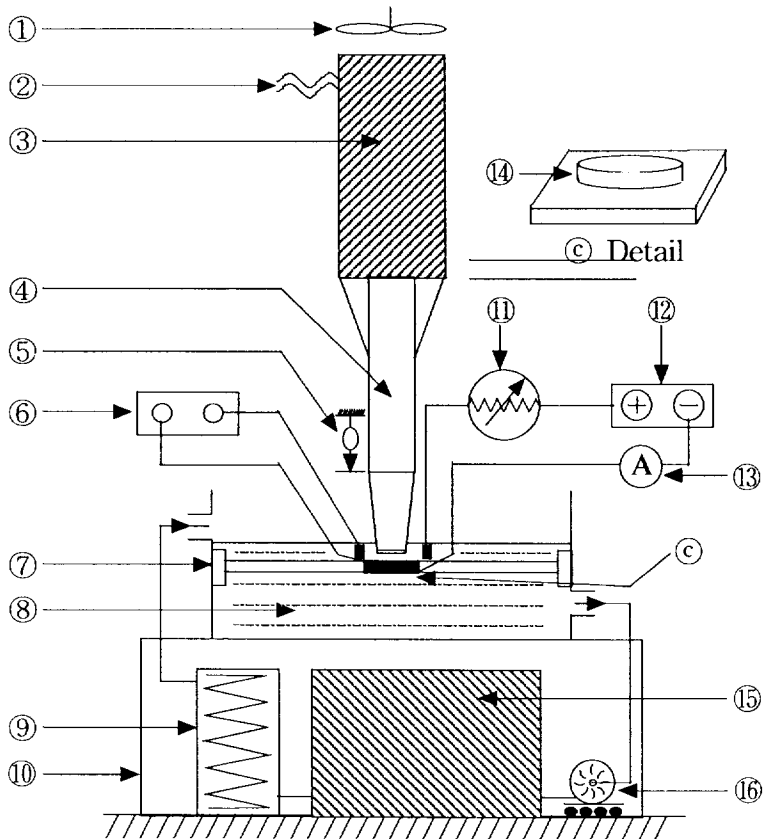
2.6 캐비테이션 침식-부식 실험장치

본 실험에 사용한 캐비테이션 발생장치는 초음파를 응용한 진동 가속시험기로서 전체 계통도는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5의 캐비테이션 발생실험장치는 진동자(transducer)의 혼(horn, 직경 15mm)과 침식-부식 시험편을 대향하게 하고 아크릴 판 위에 고정하여 시험편을 고정시킨 상태에서 캐비테이션을 발생시켰고, 혼은 시험편에 수직하게 상하로 진동토록 하였다. 이때 진동자의 공진주파수는 ASTM 규정에 따라 20 kHz로 하였고, 진폭은 24 μ m로 일정하게 유지하였다.

또한 전기화학적 부식의 영향을 고려하여 아크릴제의 부식환경조를 제작하여 실험에 적용하였고, 대향 설치된 시험편과 혼(horn)의 간격(h)은 틸새 게이지(feeler gauge) 및 버니어 캘리퍼(vernier calipers)로 측정하였고, 자동 타이머(timer) 및 스톱와치(stop watch)로 실험시간을 정확하게 조정하여 측정토록 하였다. 캐비테이션 침식-부식에 의한 시험편의 무게 감소량은 정밀전자저울(1/10000 g)로 측정하였다. 여기서, 초음파진동기는 60Hz, 220V 전력을 입력으로 20 ± 0.2 kHz의 정격 출력을 발생시키는 장치로써 Fig. 6의 흐름도와 같다. 또한 이 장치의 구성은 초음파 발생장치, 증폭장치 및 출력장치로 진동자, 증폭 혼(booster horn) 등으로 되어있으며, 제어장치(control unit)와 자동 타이머(auto stop timer) 등이 있다. 진동자는 발전기로부터 입력된 전기에너지를 진동에너지로 변환시켜 증폭기

에 전달하도록 되어있다.



- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1. Cooling fan | 9. Temp. regulator |
| 2. Power supply | 10. Stand bed |
| 3. Transducer | 11. Rheostats |
| 4. Horn skirt | 12. DC power supply |
| 5. Dial gauge | 13. Ampere meter |
| 6. Potentiometer | 14. Specimen |
| 7. Specimen supporter | 15. Power control box |
| 8. Soluble liquid | 16. Circulating pump |

Fig.5 Schematic diagram of cavitation erosion test apparatus.

2.7 캐비테이션 침식-부식 실험방법

기계적 캐비테이션 침식-부식거동의 연구에 사용된 수용액 환경으로는 고속 박용디젤기관의 실린더 자켓 냉각용수로 사용하고 있는 비저항 $5000 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 청수를 사용하였다. 또한 침식-부식시험편은 Fig.4와 같이 직경 25mm, 두께 6mm의 원형 시험편으로 표면은 1200번 사포로 연마하여 초음파 세척기로 세척 건조한 후, 캐비테이션 장치의 부스터 혼과 침식-부식시험편의 간격은 1.0mm로 일정하게 유지하여 캐비테이션 침식-부식 시험을 실시하였다. 여기서, 온도상승에 의한 주파수 변동을 고려하여 캐비테이션 침식-부식시험 시간을 3분 단위로 하였으며, 증류수 중에서 초음파세척한 후 전자저울로 무게감소량을 측정하였다.

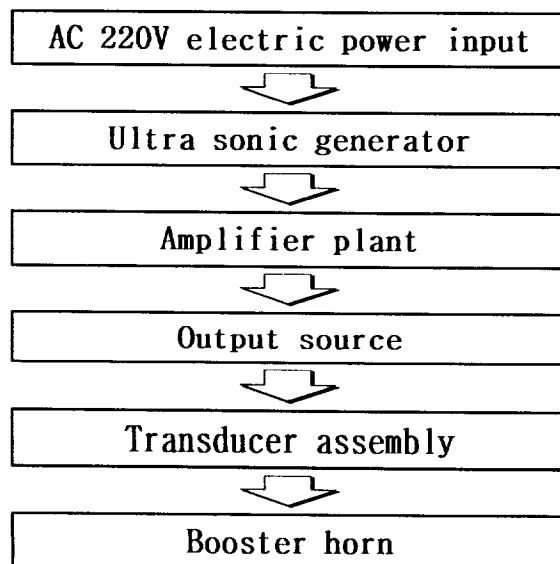


Fig. 6 Flow chart of ultrasonic unit

3. 실험결과 및 고찰

3.1 분극저항 거동

Fig. 7은 청수 중에서 알루미늄합금재, 동 및 네이벌황동의 Linear분극곡선(초기전위 : -20 mV/SCE, 최종전위 : 20 mV/SCE)을 나타낸 것이다. 여기서, 청수의 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 이다.

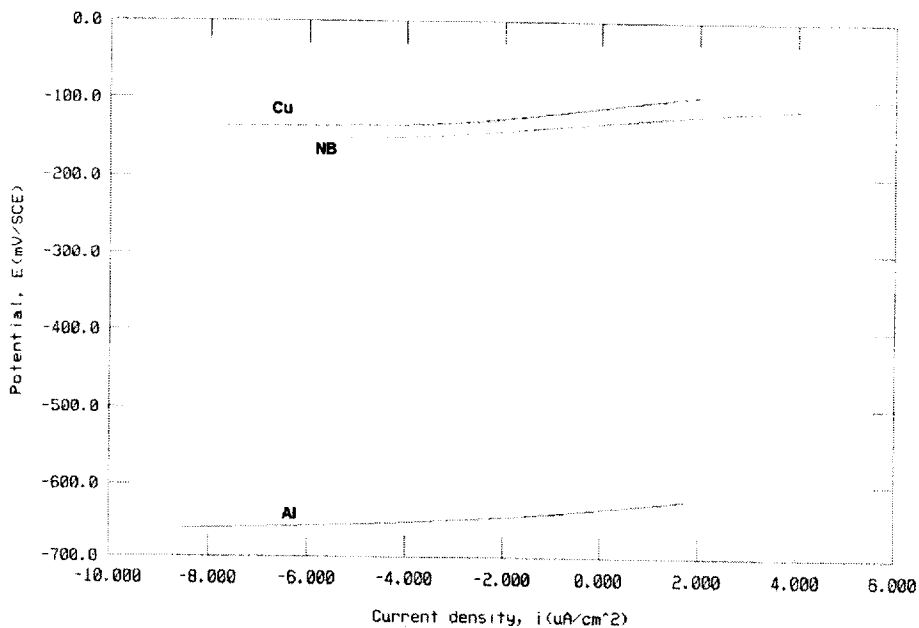


Fig. 7 Linear polarization curves of Al-alloy, Cu and naval brass in fresh water at 25°C

초기전위에서부터 최종전위까지 인가한 전위범위에서 부식전류밀도 변화를 고찰하면, Cu의 부식전류밀도가 알루미늄합금의 부식전류밀도 및 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 억제되고 있다. 또한 알루미늄합금의 전위는 동이나 네이벌황동 보다 더 비전위(卑電位)화되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 8은 청수 중에서 알루미늄합금재, 동 및 네이벌황동의 분극 저항을 나타낸 것이다. 여기서, 청수의 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 이다.

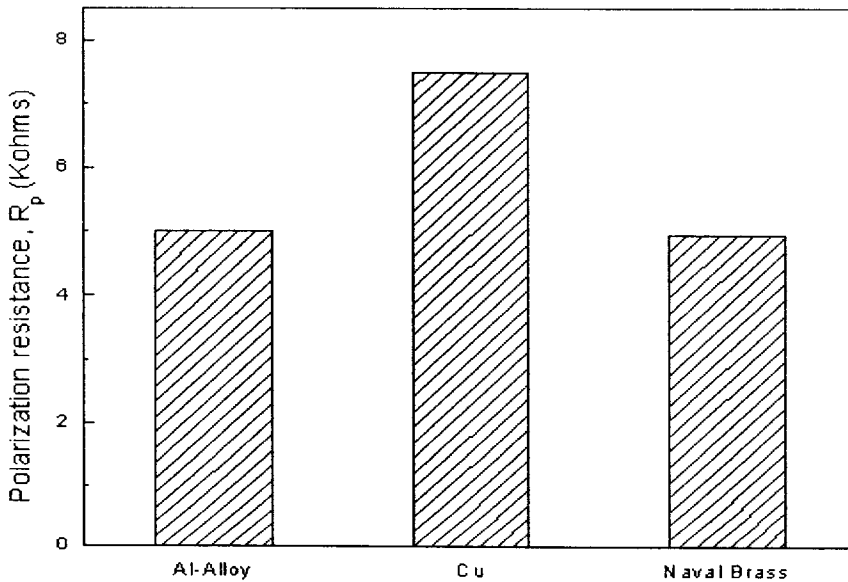


Fig. 8 Polarization resistance of Al-alloy, Cu and Naval brass in fresh water at 25°C

동의 분극저항이 가장 높게 나타나고, 알루미늄합금재 및 네이벌 황동의 분극저항은 유사하게 나타나고 있다. 이와 같이 동의 분극저항이 높게 나타나는 이유는 동의 부동태화 금속이기 때문인 것으로 사료되고, 알루미늄합금재나 네이벌황동의 분극저항이 낮게 나타나는 이유는 알루미늄(Al)이나 아연(Zn)이 활성화 금속인 것으로 생각된다. 또한 분극저항이 높게 나타나는 동의 내식성이 알루미늄합금재 및 네이벌황동의 내식성보다 더 우수할 것으로 추찰된다.

3.2 전면부식속도 특성

부식환경 중에서 부식속도를 측정하기 위한 방법은 무게감소량 (weight loss)에 의한 방법과 전기화학적 분극(polarization)에 의한 방법이 있다. 무게감소량에 의한 방법은 재래식 방법에 의해서 부식속도를 결정하는데 수일 또는 그 이상의 장기간이 소요된다. 그러나 전기화학적 분극에 의한 부식속도 측정법은 단시간에 걸친 부식실험으로 부식속도를 결정할 수 있고 비파괴 시험이기 때문에 동일한 시험편으로 부식속도를 연속적으로 측정할 수 있기 때문에 최근 부식공학에 관한 연구 및 현장에서의 부식거동 관찰 등에 유용하게 이용되고 있다⁽²¹⁾.

따라서 본 연구에서는 전기화학적인 Tafel 분극실험을 실시하여, Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 값으로부터 연간부식율(corrosion rate, CR)을 다음 식(1)에 따라 계산하였다⁽²²⁾.

$$CR(mm\text{py}) = \frac{0.0033 I_{corr}(EW)}{d} \text{-----}(1)$$

여기서, I_{corr} = Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

EW = Equivalent of material (g)

d = Density of material (g/cm^3)

Fig. 9는 청수 중에서 알루미늄합금재, 동 및 네이벌황동의 Tafel 분극곡선(초기전위 : -250 mV/SCE, 최종전위 : 250 mV/SCE)을 나타낸 것이다. 여기서, 청수의 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 이다

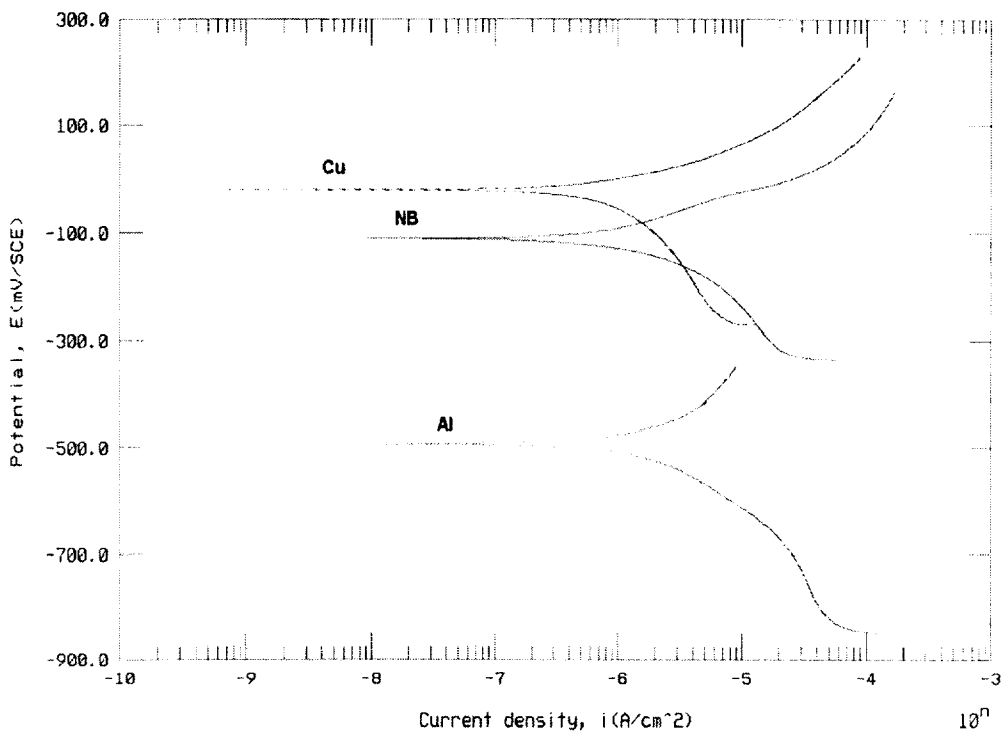


Fig. 9 Tafel polarization curves of Al-alloy, Cu and Naval brass in fresh water at 25°C

Fig. 7에서와 같이 알루미늄합금재의 개로전위(open circuit potential, OCP) 보다 동 및 네이벌황동의 개로전위가 더 비전위화 되고 있다. 그리고 청수 중에서 각 재료의 부식성을 좀 더 정량적으로 고찰하고자, Fig. 9의 Tafel 분극곡선으로부터 Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 값을 Fig. 10에 나타내었다.

부식전류밀도는 알루미늄합금재 > 네이벌황동 > 동의 순으로 더 높게 배류되는 경향을 나타내고 있다.

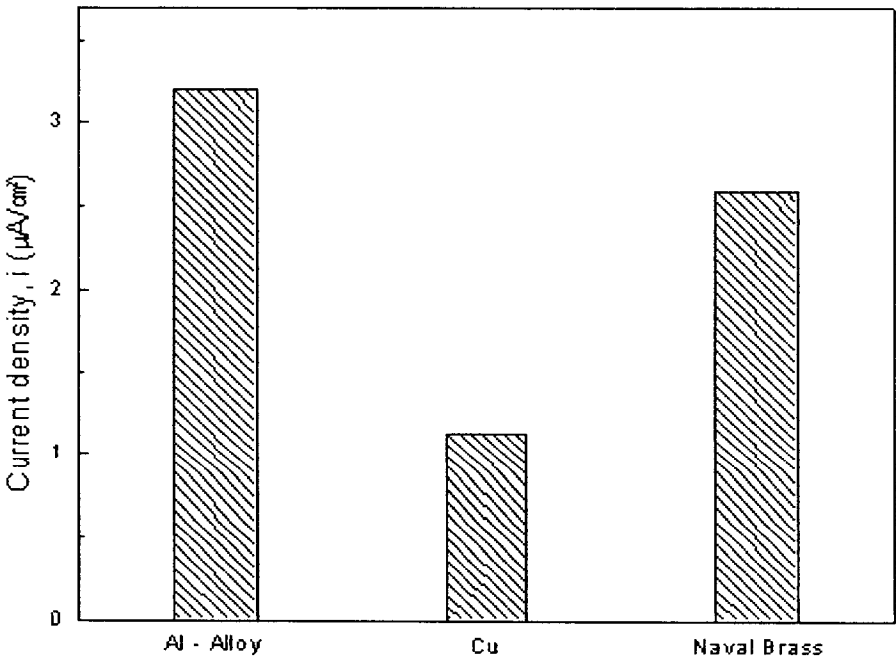


Fig. 10 Corrosion current density of Al-alloy, Cu and Naval brass in fresh water at 25°C

Fig. 11은 청수 중에서 Fig. 10의 각 재료에 대한 부식전류밀도를 식 (1)에 대입하여 계산한 각 재료의 연간부식율을 나타내고 있다.

이미 Fig. 8의 분극저항으로부터 추찰된 바와 같이 전면부식에 대한 동의 내식성이 가장 우수하고, 네이벌황동의 내식성은 알루미늄합금재의 내식성보다 약간 우수하게 나타나고 있다.

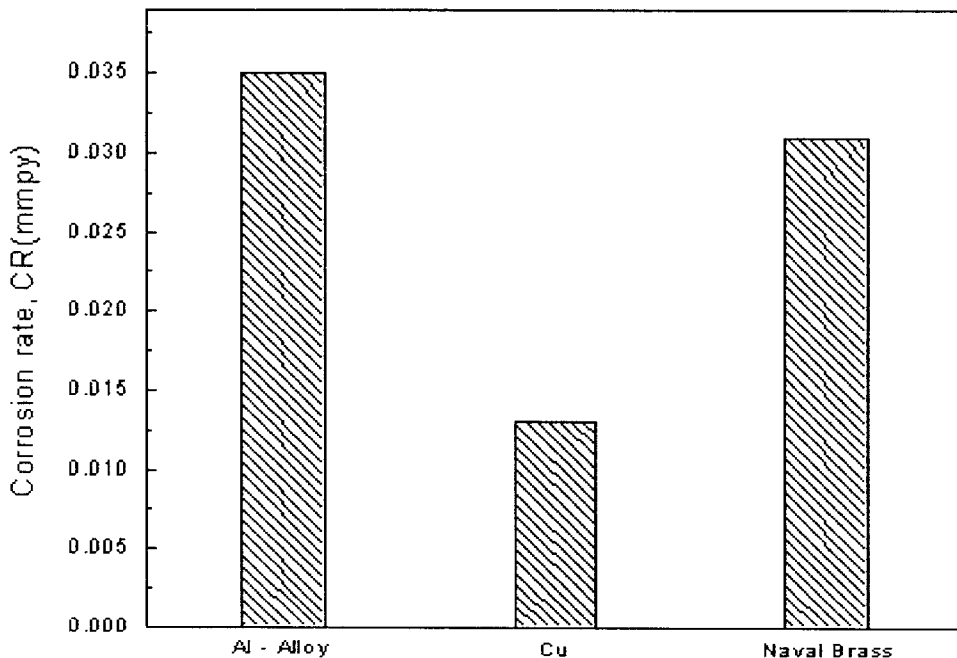


Fig. 11 Corrosion rate of Al-alloy, Cu and Naval brass in fresh water at 25°C

3.3 양극분극거동

외부응력, 잔류응력, 유속 및 온도 등으로 인한 양극전위가 상승하면 부식전류는 높게 배류됨으로써 국부부식이 활성화될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 양극전위의 상승에 따른 박용 고속디젤기관의 냉각용 청수냉각기의 부식거동을 고찰하고자, 청수 중에서 알루미늄 합금재, 동 및 네이벌황동의 양극분극곡선을 정리하여 Fig. 12에 나타내었다.

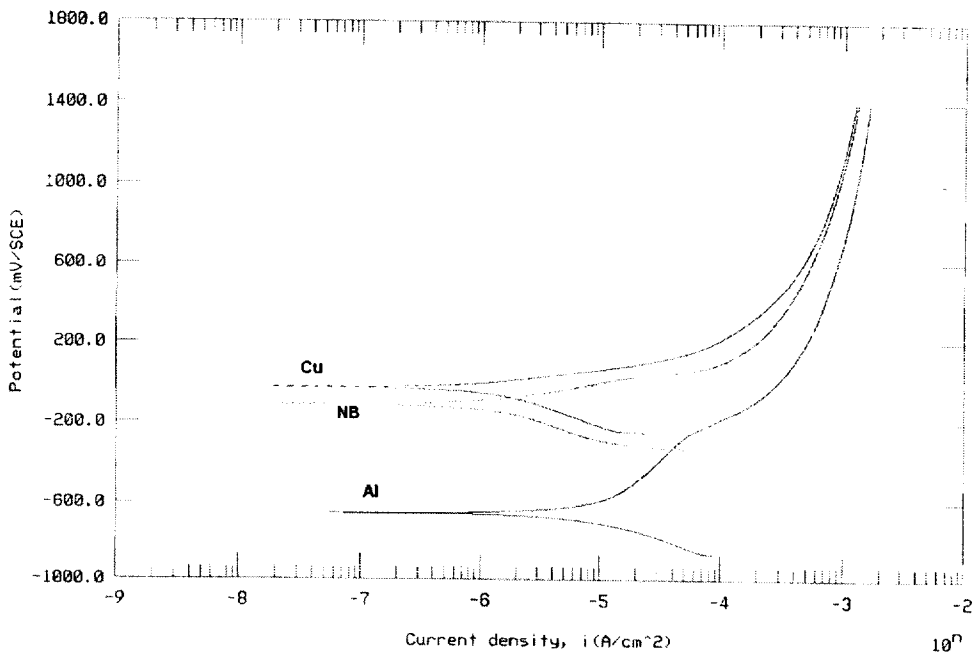


Fig. 12 Anodic polarization curves of Al-alloy, Cu and Naval brass in fresh water at 25°C

이미 Fig. 11의 연간부식률에서 고찰된 바와 같이 개로전위에서부터 양극전위가 상승함에도 불구하고 알루미늄합금재의 부식전류밀도가 동 of 부식전류밀도나 네이벌황동의 부식전류밀도보다 더 높게 배류됨으로써 부식성이 가장 활성화되고 있다. 또한 네이벌황동의 부식전류밀도는 개로전위로부터 양극전위 약 +850 mV/SCE 까지는 Fig. 9 및 Fig. 10에서 고찰된 바와 같이 동 of 부식전류밀도보다 더 높게 배류되지만 양극전위 약 +850 mV/SCE 이후부터 양극전위가 상승할수록 네이벌황동의 부식전류밀도는 동 of 부식전류밀도보다 더 억제되고 있음을 알 수 있다. 그러므로 외부응력, 잔류응력, 유속 및 온도 등으로 인한 양극전위가 상승하는 경우에는 네이벌황동의 내식성이 동 of 내식성이 더 우수할 것으로 추정된다.

이와 같이 양극전위가 상승함에 따른 네이벌황동과 동 of 내식성을 좀 더 정량적으로 비교하고자, Fig. 13에 청수 중에서 $E = 3000$ mV/SCE로 인가전위를 부가한 경우의 동 및 네이벌황동의 부식전류밀도 변화를 시간경과에 따라 나타내었다.

Fig. 12에서 양극전위 약 +850 mV/SCE 이후부터 양극전위가 상승할수록 네이벌황동의 부식전류밀도는 동 of 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향과 같이 양극전위를 $E=3000$ mV/SCE로 인가한 경우에도 네이벌황동의 부식전류밀도는 동 of 부식전류밀도보다 크게 억제되고 있음을 알 수 있다. 따라서 양극전위가 약 +850 mV/SCE 이후부터 양극전위가 상승할수록 네이벌황동의 내식성이 동 of 내식성보다 더 우수할 것으로 판단된다.

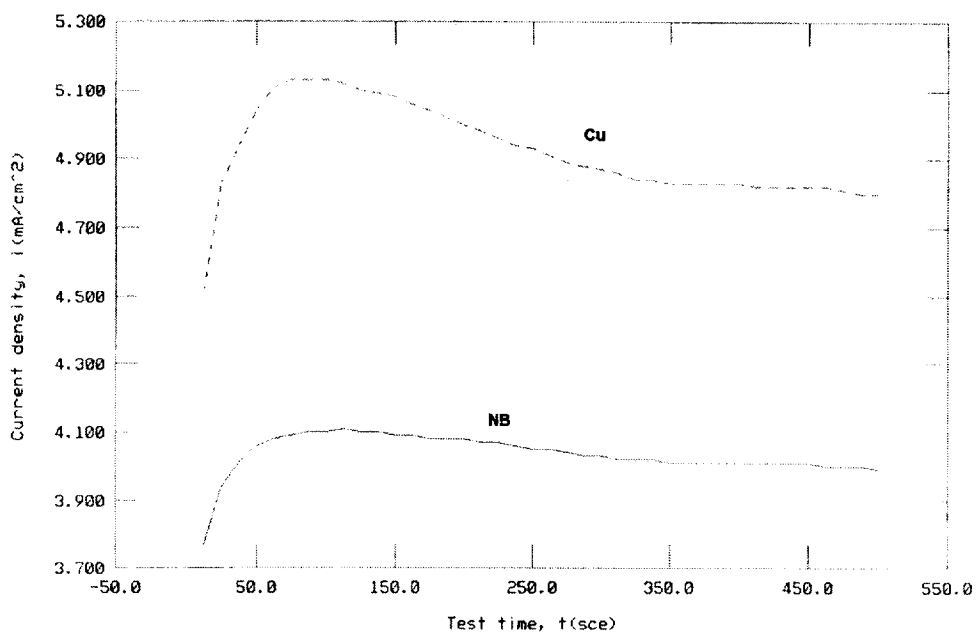


Fig. 13 Potentiostatic polarization curves of Cu and Naval brass by impressed potential($E=3V/SCE$) in fresh water at $25^{\circ}C$

3.4 공식 및 간극부식 거동

공식(pitting) 및 간극부식(crevice corrosion) 등의 국부부식은 전면부식에 비해 수배 이상으로 빠른 속도로 부식손상을 일으킬 수 있으므로 본 연구에서는 박용 고속디젤기관의 냉각용 청수냉각기에 대한 공식 및 간극부식 거동을 고찰하고자, 청수 중에서 알루미늄합금재, 동 및 네이벌황동에 대한 Cyclic 분극곡선을 Fig. 14에 나타내었다.

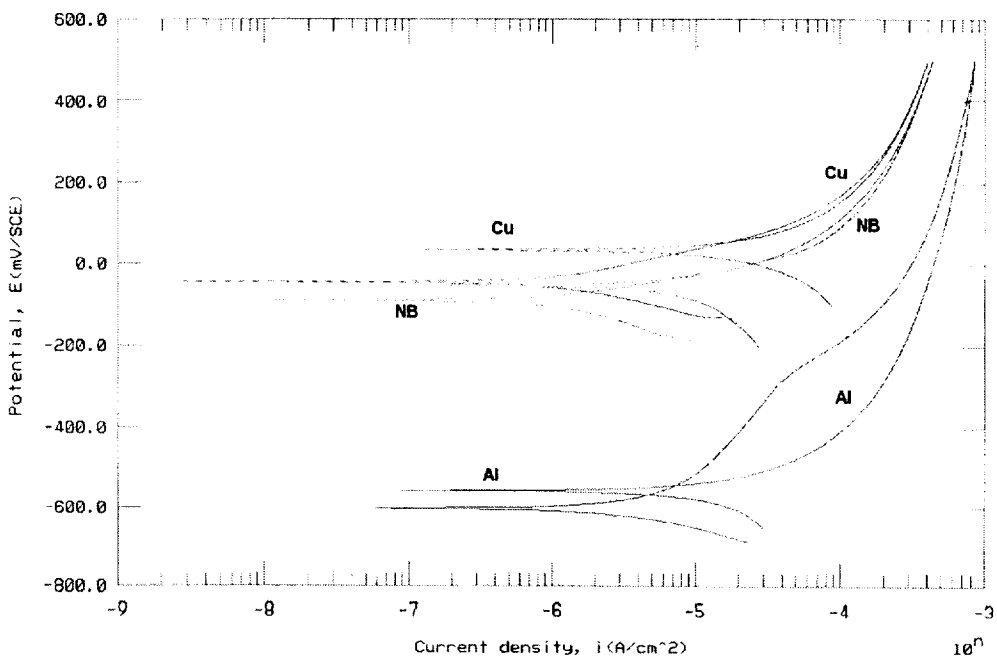


Fig. 14 Cyclic polarization curves of Al-alloy, Cu and Naval brass in fresh water at 25°C

알루미늄합금재의 재부동태 전위(repassivation potential)는 개로 전위보다 더 높게 나타나지만 역방향 양극분극곡선은 파지티브 히스테리시스 루프(positive hysteresis loop)를 나타내고, 핏팅 루프(pitting loop)로부터 알루미늄합금재의 부식전류밀도는 동 및 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 많이 배류되고 있으므로 알루미늄합금재가 동이나 네이벌황동보다 공식이나 간극부식에 더 민감할 것으로 판단된다.

또한 동이나 네이벌황동의 재부동태 전위는 개로전위보다 더 높게 나타나고 핏팅 루프로부터 동 및 네이벌황동의 부식전류밀도는 알루미늄합금재의 부식전류밀도보다 크게 억제되고 있음을 알 수 있다. 특히, 동의 역방향 양극분극곡선은 파지티브 히스테리시스 루프를 나타내고 있으나, 네이벌황동의 역방향 양극분극곡선은 네가티브 히스테리시스 루프(negative hysteresis loop)를 나타내고 재부동태 전위하에서 부식전류밀도가 동의 재부동태 전위하에서 부식전류밀도보다 더 억제됨으로써 네이벌황동의 공식이나 간극부식의 억제효과가 동이나 알루미늄합금재보다 더 우수할 것으로 판단된다.

3.5 알루미늄합금재 원통의 전지작용부식 특성

3.5.1 개로전위하에서 알루미늄합금재 원통의 전지작용부식 경향

박용 고속디젤기관의 냉각용 청수냉각기에서 알루미늄합금 원통과 세관재인 동이나 네이벌황동의 이종금속 사용에 따른 이종금속 접촉부식(전지작용부식, galvanic corrosion)의 경향에 대해 고찰하고자, 알루미늄합금, 동 및 네이벌황동의 자연전위를 시간경과에 따라 Fig. 15에 나타낸 것이다.

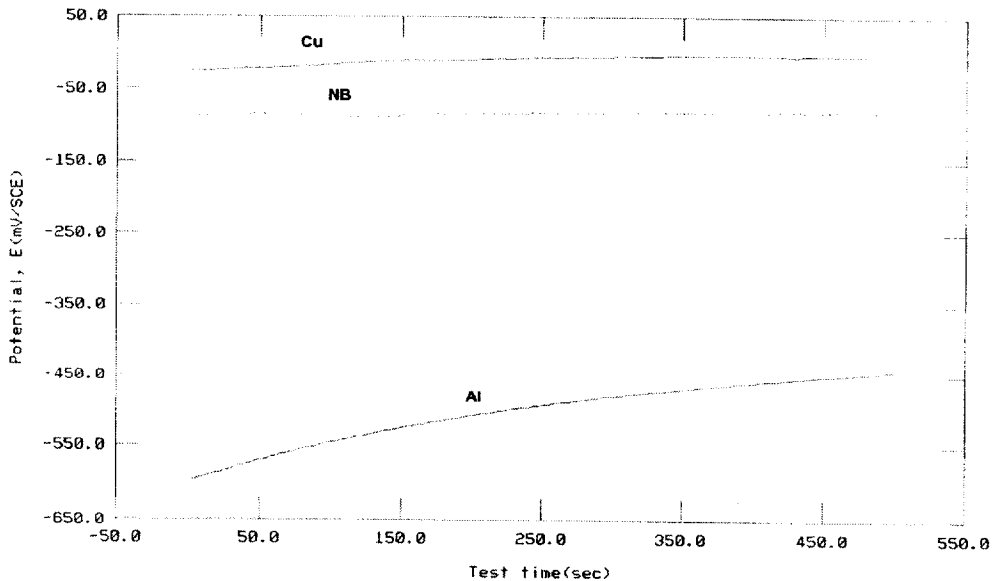


Fig. 15 Potential of Al-alloy, Cu and Naval brass vs test time in fresh water at 25°C

이미 Fig. 7, 9 12 및 13에서 고찰된바와 같이 시간이 경과하면서 알루미늄합금재의 자연전위는 동 및 네이벌황동의 자연전위보다 약 350 ~ 500 mV/SCE 정도로 더 비전위(卑電位)화되고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 이종금속이 조합되는 각종 설비에서 전위차가 약 50 mV/SCE이상이면 전지작용부식이 일어나는 것으로 보고⁽²³⁾되고 있으므로 고속디젤기관의 냉각용 청수냉각기에서 원통재로 사용되는 알루미늄합금재는 세관재인 동이나 네이벌황동에 의해 전지작용부식이 일어날 것으로 추정된다.

3.5.2 전지작용부식에 의한 알루미늄합금재 원통의 부식전류밀도 변화

Fig. 16은 청수 중에서 동 및 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식에 의한 부식전류밀도 및 알루미늄합금재의 부식전류밀도 변화를 시간경과에 따라 나타낸 것이다.

이미 Fig. 15에서 고찰된바와 같이 알루미늄합금재의 자연전위는 동 및 네이벌황동의 자연전위보다 약 350 ~ 500 mV/SCE 정도로 더 비전위화됨으로써 고속디젤기관의 냉각용 청수냉각기에서 원통재로 사용되는 알루미늄합금재는 세관재인 동이나 네이벌황동에 의해 전지작용부식이 일어날 것으로 추정된바와 같이 동 및 네이벌

황동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식에 의한 부식전류밀도는 알루미늄합금재 단독의 부식전류밀도보다 더 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

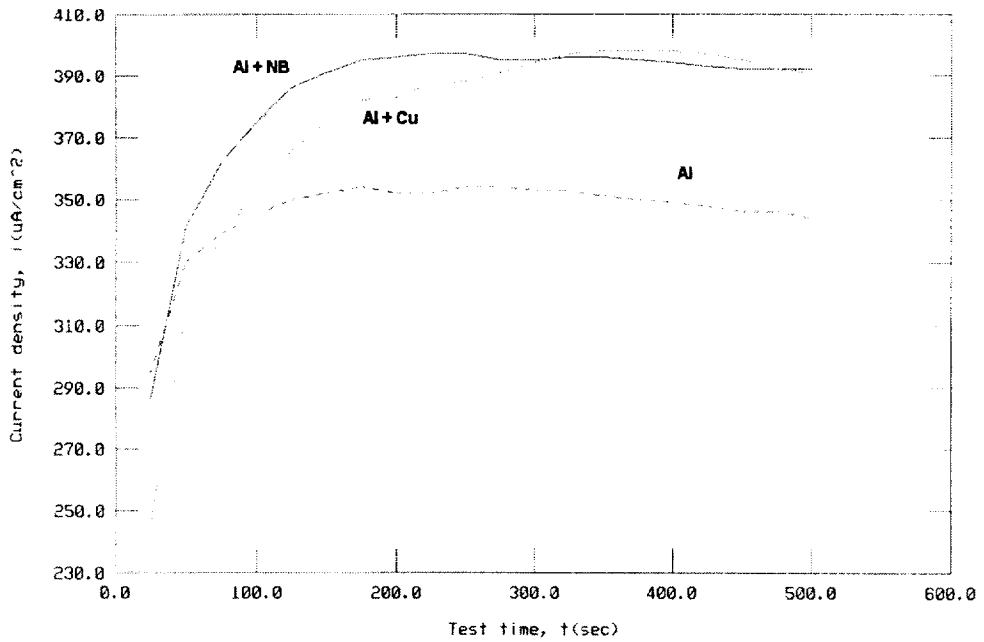


Fig. 16 Corrosion current density of Al-alloy and galvanic couple Al-alloy with Cu and Naval brass vs test time in fresh water at 25°C

3.5.3 전지작용부식에 의한 알루미늄합금재

원통의 전면부식 거동

Fig. 17은 청수 중에서 동 및 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식에 의한 Tafel 분극곡선 및 알루미늄합금재의 Tafel 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

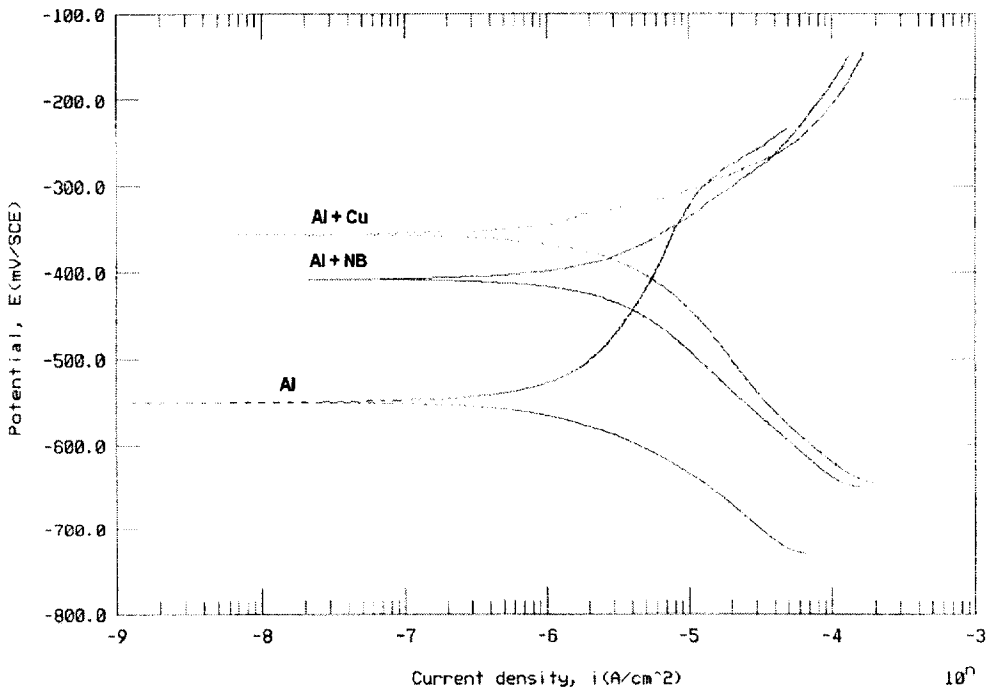


Fig. 17 Tafel polarization curves of Al-alloy and galvanic couple Al-alloy with Cu and N-brass in fresh water at 25°C

동 및 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 개로전위는 알루미늄합금재의 개로전위보다 더 귀전위(貴電位)화되는 경향을 나타내고 있다. 또한 개로전위하에서 동 및 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 부식전류밀도는 알루미늄합금재의 부식전류밀도보다 더 많이 배류되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 18은 청수 중에서 Fig. 17의 동 및 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식에 의한 부식전류밀도 그리고 알루미늄합금재의 부식전류밀도를 식 (1)에 대입하여 계산한 전지작용부식에 의한 알루미늄합금재의 연간부식율을 정리하여 나타낸 것이다.

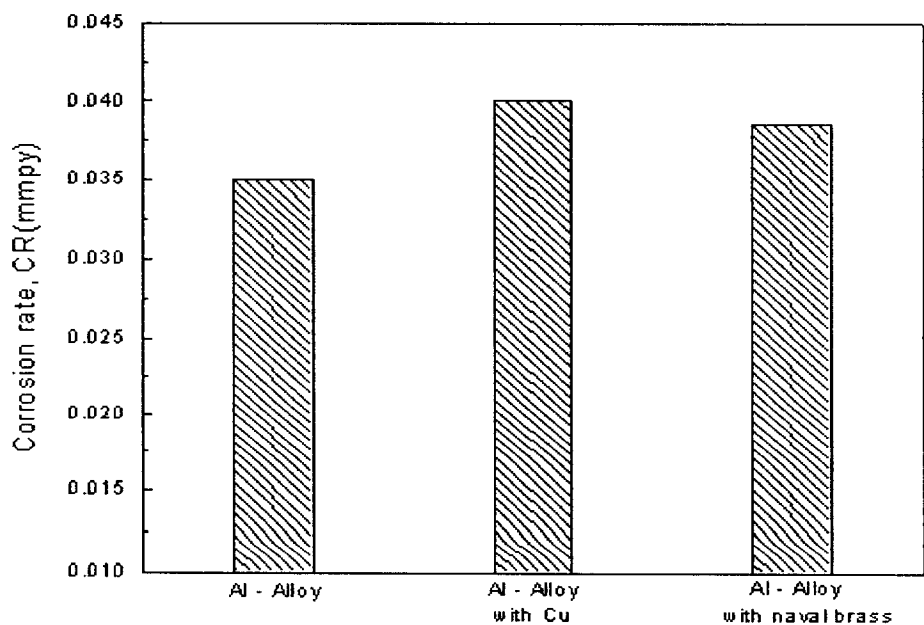


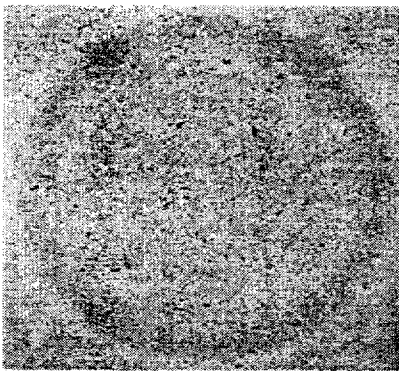
Fig. 18 Corrosion rate of Al-alloy and galvanic couple
Al-alloy with Cu and N-brass in fresh water at 25°C

동 및 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식에 의한 연간부식률은 알루미늄합금재의 연간부식률보다 더 높게 나타남으로써 이종금속조합에 의한 알루미늄합금재의 전지작용부식은 민감하게 되고 있음을 알 수 있다. 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식은 동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식보다 더 억제되고 있다.

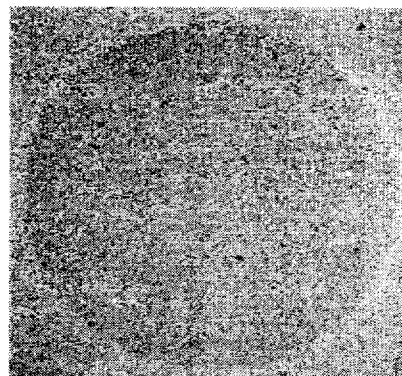
3.6 캐비테이션 침식-부식 특성

3.6.1 캐비테이션 침식-부식 양상

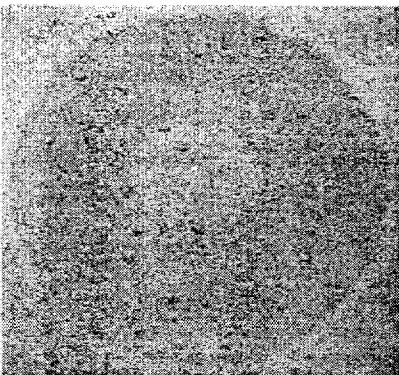
박용 디젤기관용 청수냉각기의 냉각수 순환 계통은 청수와 해수로 형성되어 있으며 해수의 부식작용을 고려하여 디젤기관 각부의



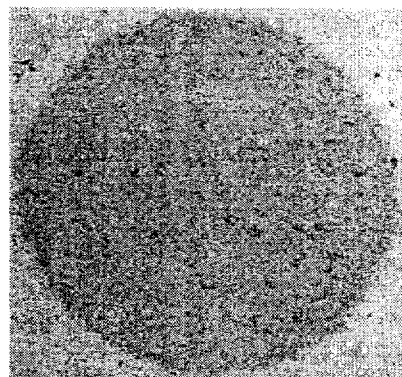
3 min



6 min



9 min



12 min

Photo.2 Progressive change of the damaged surface of Al-alloy by cavitation erosion-corrosion in fresh water

냉각은 청수로 순환하는 폐쇄회로를 만들고 이 순환청수를 청수냉각기에서 해수의 순환으로 냉각시켜주고 있다. 그러므로 순환 냉각수의 유속에 의해 캐비테이션 손상을 일으킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 합금, 동 및 네이발황동의 캐비테이션 손상에 대해 고찰하고자 한다.

Photo.2는 원통형 냉각기의 원통(shell)의 재료인 Al 합금재(AC8A)에 대한 청수환경 중에서의 캐비테이션에 의한 침식-부식 양상을 보여주고 있다.

최초 3분에는 시험장치의 혼과 대향하는 시험편 표면에 기포의 붕괴에 따른 충격에 의한 침식-부식 흔적이 나타나고 있으며, 그 흔적은 혼(horn)과 대향하고 있는 시험편 원면의 외주쪽으로 나타나는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 캐비테이션 현상으로 좁은 간격을 통해서 급속한 액체의 유출과 유입이 일어나고 이로 인한 전단응력에 따른 표면손상과 기포의 강한 충격력에 의한 재료의 박리작용이 중첩되기 때문이라고 생각된다. 또한 캐비테이션의 침식-부식 양상은 시간이 경과하면서 차츰 외주에서 중앙으로 진행하며 서서히 그 윤곽을 들어 내고 있다. 6분후에 시험편의 표면은 최초 3분에 비해서 캐비테이션 침식-부식 발생부위가 중앙부로 많이 진행하고 윤곽이 훨씬 뚜렷해지고 있음을 알 수 있다. 또 9분이 경과하면서부터는 시험편의 표면에 캐비테이션에 의한 침식-부식 현상이 확연히 드러나고 있으며, 혼(horn)과 대향한 원면의 중앙부 약간을 제외한 시험편의 전면에 걸친 침식-부식 흔적이 나타나고 있음을 알 수

있다. 그리고 캐비테이션 발생 12분 경과후의 침식-부식양상은 9분 경과시에 비해서 혼(horn)과 대향한 원면의 전면에 걸친 침식-부식 손상 양상이 나타나고 손상의 깊이도 국부적으로 깊게 파여 떨어져 나가는 심한 탈리현상이 점점 증가하고 있다.

Photo. 3은 관판(end plate) 및 세관(tube)용 재료인 네이벌황동 (Naval brass, C4621P)에 대한 청수환경 중에서의 캐비테이션에 의한

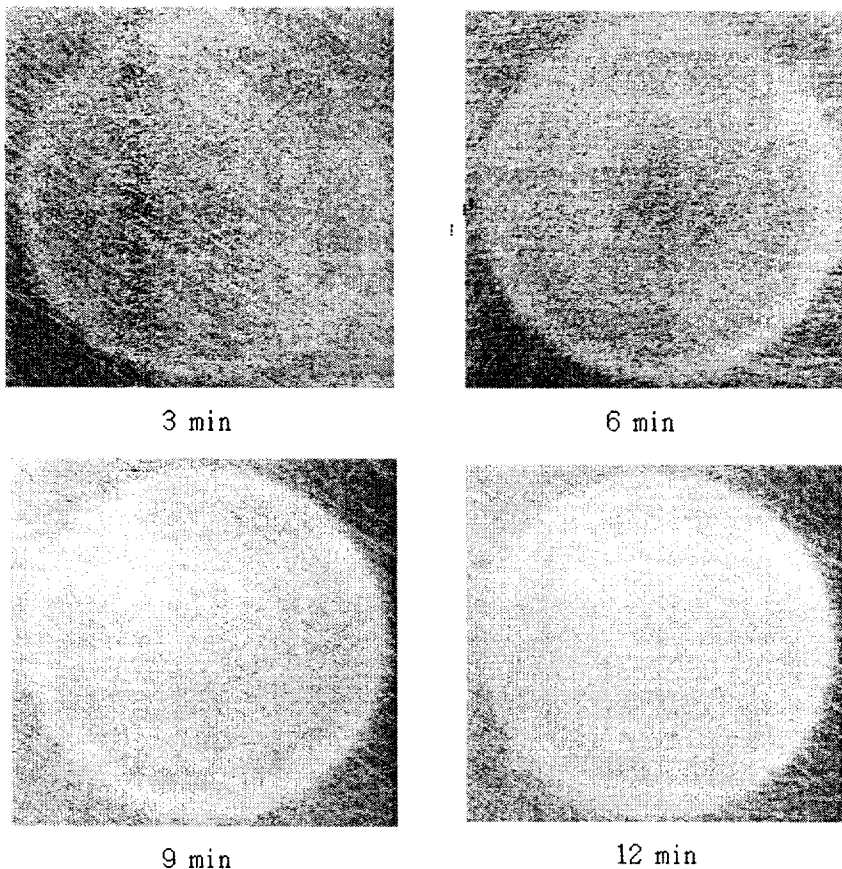


Photo.3 Progressive change of the damaged surface of Naval brass by cavitation erosion-corrosion in fresh water

침식-부식 양상을 보여주고 있다.

최초 3분이 지난후 시험편의 표면은 실험 시작전의 표면과 거의 차이가 나지 않았으며, 시간이 경과하면서 시험장치의 혼과 대향하는 위치의 표면에 기포의 생성과 붕괴에 의한 충격력의 작용흔적이 일부 나타나기 시작하고 서서히 그 윤곽을 들어내기 시작하고 있다. 9분이 경과하면서부터는 시험편의 표면에 캐비테이션에 의한 침식-부식 현상이 경미하게 나타나고 있다. 12분 경과후의 네이벌활동 시험편 표면의 침식-부식 양상은 9분 경과시의 시험편 표면과 전체적인 외양으로는 큰 차이가 나지 않는다. 다만 캐비테이션 발생부위의 표면이 9분 경과시 보다는 약간 거칠어져 있다. 즉, 네이벌 활동이 청수환경 중에서 캐비테이션 충격이 크지 않은 상태에서는 침식-부식의 억제력을 가지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 네이벌활동이 캐비테이션 침식-부식의 억제력이 나타나는 이유는 아연이 유전양극으로 작용하여 음극방식시키기 때문인 것으로 사료된다.

Photo.4 는 박용기관의 원통형 청수냉각기 세관(tube)용 재료인 동(Cu, C1100-H)에 대한 청수환경 중에서의 캐비테이션 침식-부식 양상을 보여주고 있다.

최초 3분이 경과한 후 시험편의 표면은 실험 시작전의 표면에 비해서 캐비테이션으로 생성 붕괴된 기포의 충격력의 흔적이 확연하게 나타나고 있으므로 네이벌활동과는 달리 캐비테이션 침식-부식 손상에 상당히 민감함을 알 수 있다. 그러므로 동(Cu)은 청수환경 중에서 일정 이상의 캐비테이션이 발생할 경우에 캐비테이션 침식-부식 손상

을 받을 수 있을 것으로 추찰된다.

그리고 실험시간 경과에 따른 캐비테이션 침식-부식 손상의 진행양상은 Al합금과 유사한 양상을 보이고 있다.

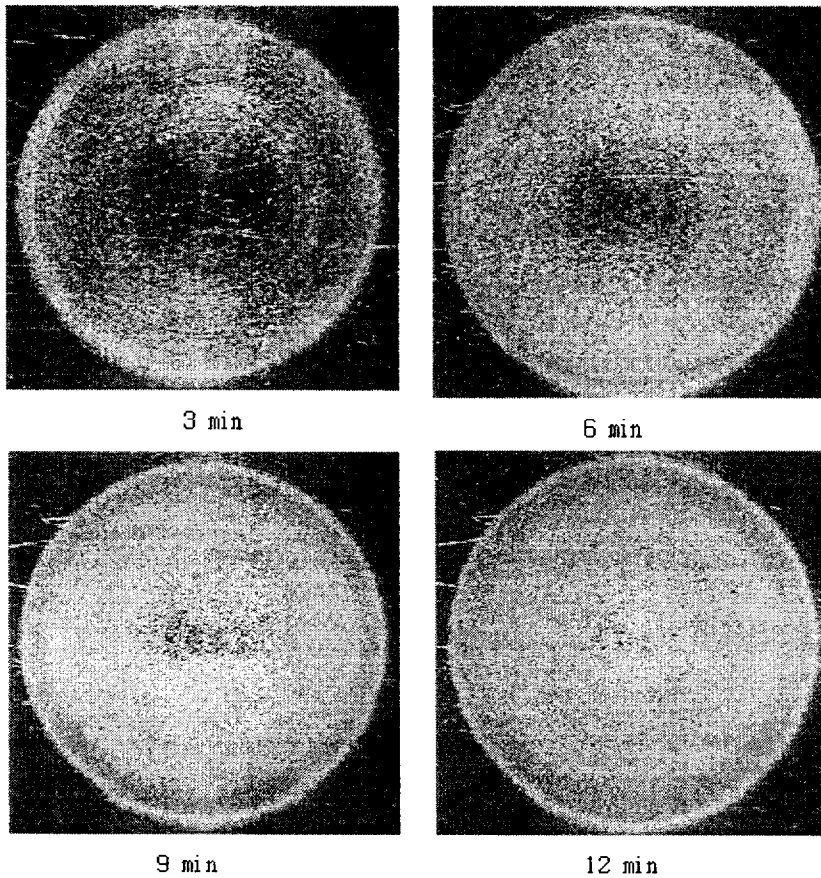


Photo.4 Progressive change of the damaged surface of Cu
by cavitation erosion-corrosion in fresh water

Fig.19는 Photo. 2, Photo. 3 및 Photo. 4의 캐비테이션 침식-부식 양상을 기초로하여, 시간 경과에 따른 캐비테이션 침식-부식 양상을 modeling한 것이다.

캐비테이션으로 생성 붕괴된 기포의 충격력에 의한 침식-부식의 표면 손상은 Fig. 19의 (a)에 모델링한 바와 같이 혼(horn)과 대향하고 있는 시험편 원면의 외주 면으로 나타나고 있다. 그리고 실험시간의 경과에 따른 침식-부식의 표면손상은 시험편 원면의 외주로부터 중앙부 면으로 진행하면서 Fig. 19의 (b)에 모델링한 바와 같이 시험편이 국부적으로 깊게 파여 떨어져 나가는 심한 탈리현상이 점점 증가하고 있는 양상이다.

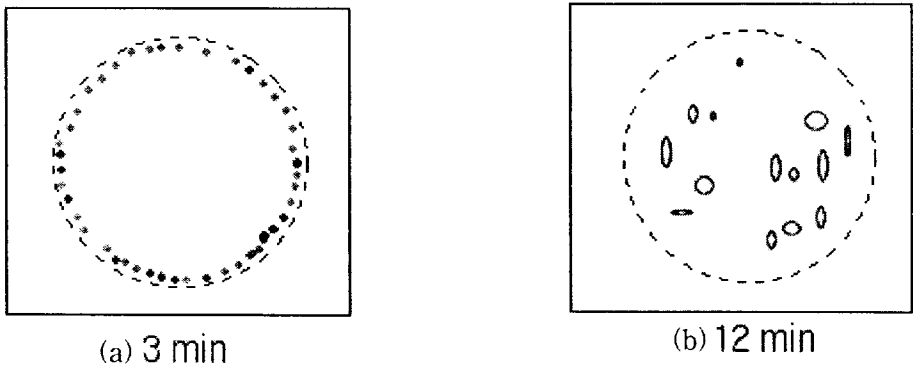


Fig.19 Modeling on damaged surfaces according to testing time

3.6.2 캐비테이션 침식-부식 거동

청수냉각기에 사용되는 원통(shell)용 알루미늄합금, 관판(end plate) 및 세관(tube)용 네이벌황동 및 동(Cu) 등 각각의 재료에 대한 청수환경 중에서 시간경과에 따른 캐비테이션 침식-부식 손상에 의한 무게감소량 변화를 Fig.20에 나타내고 있다.

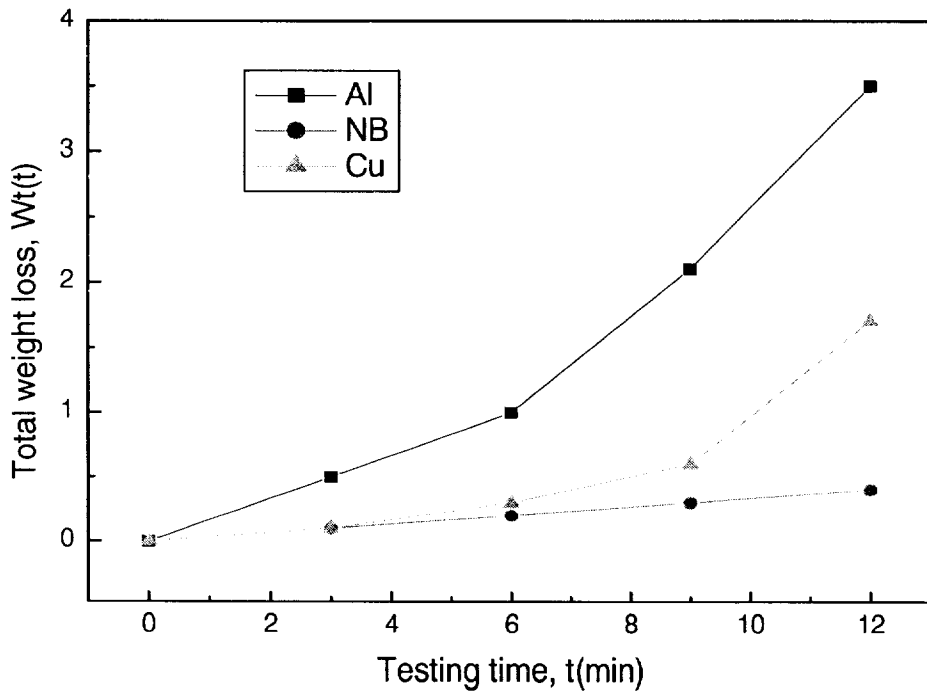


Fig. 20 Total weight loss vs testing time in fresh water
for Al-alloy, Cu and N-brass

실험 시간경과에 따른 캐비테이션 침식-부식 손상에 의한 무게감소량 변화는 각 재료에 따라 각기 다른 양상을 보이고 있으나, 시간

이 경과할수록 무게감소량은 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또 캐비테이션 침식-부식 손상에 의한 무게감소량은 알루미늄합금 > 동 > 네이벌황동의 순으로 높게 나타나고 있다. 또한 캐비테이션 침식-부식 손상거동은 캐비테이션 발생 후 최초 3분 경과시까지의 총무게감소량은 네이벌황동과 동은 거의 같게 나타나고 있으나, 3분 이후 시간이 경과하면서 동의 무게감소량은 네이벌황동보다 더 높게 나타나고 있으며, 알루미늄합금은 네이벌황동이나 동에 비해서 훨씬 높은 무게감소량을 나타내고 있다.

Fig. 21은 청수환경 중에서 캐비테이션 침식-부식에 의한 알루미늄

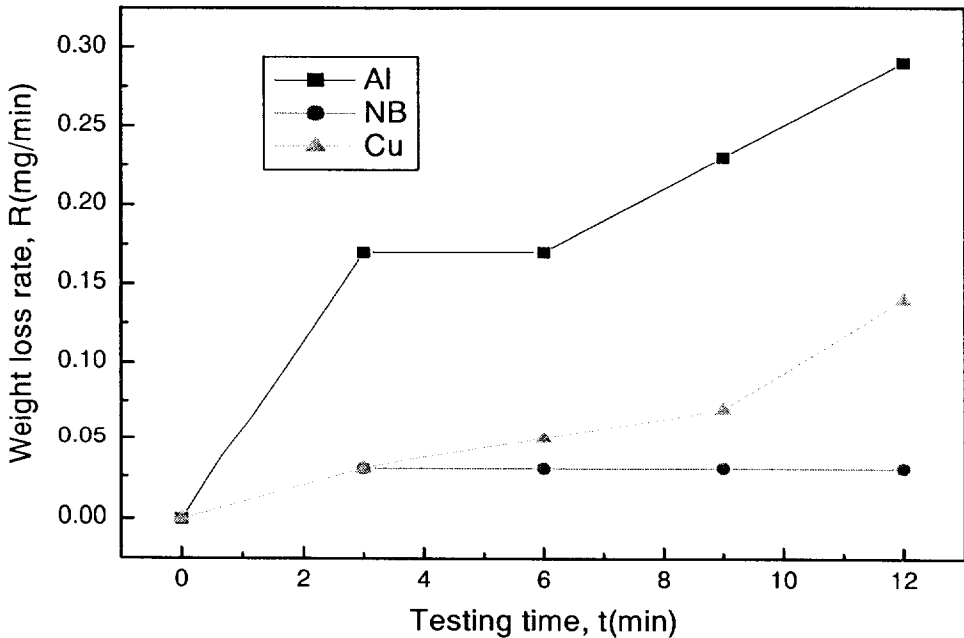


Fig.21 Weight loss rate, $R(\Delta W/t/\Delta t)$ vs testing time in fresh water for Al-alloy, Cu and N-brass

늄합금재, 네이벌황동 및 동의 무게감소율 $R(\Delta W_t/\Delta t)$ 를 나타내고 있다. 여기서, 무게감소율(mg/min)은 단위시간(min)에 대하여 중량감소량의 증분량($\Delta W_t/\Delta t$)을 나타낸 것이다.

알루미늄합금의 경우, 최초 3분간은 급속한 중량감소현상이 나타난 후 6분 경과시까지의 무게감소율이 일정하게 유지되다가 9분 이후부터 점차 무게감소율이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 또 네이벌황동은 최초 3분 이후부터 무게감소율은 아주 안정된 상태로 나타나고 있다. 또한 동(Cu)은 최초 3분간은 네이벌황동과 같은 무게감소율을 보이고 있으나, 시간이 경과할수록 무게감소율은 점차 증가하는 경향을 보여 주고 있다.

Fig. 20 및 Fig. 21에서 보인 바와 같이 알루미늄합금재는 캐비테이션으로 인한 침식-부식 손상에 매우 민감하게 나타나고, 네이벌황동은 캐비테이션 침식-부식 손상에 의한 중량감소율이 안정되게 나타나고 있으므로 캐비테이션 침식-부식에 대한 억제력이 우수한 것으로 판단된다. 이와 같이 네이벌황동이 캐비테이션 침식-부식의 억제력이 우수한 것으로 나타나는 이유는 네이벌황동의 화학적 성분 중에서 아연이 유전양극(희생양극)으로 작용하여 네이벌황동의 주재료인 동(Cu)을 음극방식시키기 때문인 것으로 사료된다^(24, 25).

4. 결 론

청수 환경 중에서 박용 고속디젤기관의 냉각용 청수냉각기의 알루미늄 원통 및 세관에 대한 개로전위, 부식전류밀도, 연간부식률, 공식과 간극부식 및 양극전위의 상승에 따른 부식 및 전지작용부식 특성에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 동의 분극저항이 가장 높게 나타나고, 알루미늄합금재 및 네이벌황동의 분극저항은 유사하게 나타난다.

2) 전면부식에 대한 내식성은 동 > 네이벌황동 > 알루미늄합금재의 순으로 우수하다.

3) 공식 및 간극부식의 국부부식 억제효과는 네이벌황동이 동이나 알루미늄합금재보다 더 우수하다.

4) 네이벌황동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식은 동과 조합된 알루미늄합금재의 전지작용부식보다 더 억제된다.

5) 네이벌황동은 캐비테이션 침식-부식 손상에 안정되고, Al-합금은 동보다 캐비테이션 손상에 더 민감하다.

참고문헌

- 1) 임우조, 양학회, 인현만, 이진열(1994) : 부식과 방식, 원창출판사, pp. 302-305
- 2) 前田泰昭, 竹中規訓(1995) : 地球規模での酸性雨現状と材料劣
日本材料と環境, Vol. 40, No. 9, pp. 619-629
- 3) Denny A. Jones(1991) : Principles and prevention of
corrosion, Macmillan publishing company, pp. 398-401
- 4) W. H. Ailor(1988) : Engine Coolants Testing, State of the
Art, ASTM, STP 705, pp. 81~101
- 5) 日本材料學會(1990) : 材料強度學, 日本進行印刷出版, pp.173~
175
- 6) 日本潤滑學會(1989) : 潤滑故障例とその対策, 日本養賢堂,
pp. 16
- 7) 松村昌信, 岡 良側, 植田雅也(1990), ギャビテーション攻撃を受
ける金屬材料の壽命豫測, 日本防蝕技術, VOL.39, No.10, pp.
550~555
- 8) 伊藤伍郎(1986) : 日本機械工學全集 6, 腐食と防食, 日本コロ
ナ社, pp. 78~79
- 9) Kenneth R. Tretheway and John Chamberlain(1994) :
Corrosion (for students of science and engineering),
Longman Scientific & Technical, pp. 153~156

- 10) 松村昌信, 岡 良則(1982) : 腐蝕に及ばずエロシンの京郷,
日本防蝕技術, 31巻, 國際文獻印刷社, pp. 67~72
- 11) M.G Talks and G.Moreton(1986) : Proc. ASME Symp.
Cavitation erosion Fluid System, p. 139
- 12) Isao Sekine and Toshiyuki Tanaki(1991): Erosion-corrosion
Behavior of Copper Alloy under Flowing Water Condition,
Zairyo to Kankyo, Vol. 40, No. 8, pp. 527~523
- 13) J. Zahavi and H.J. Wagner(1984) : Characterization of
erosion-corrosion process, The Metallurgical Society of
AIME, pp. 226~239
- 14) A. Thiruvengadam(1982) : Erosion, Wear, and Interfaces
with Corrosion, ASTM, STP 567, pp. 219~238
- 15) Masanobu Matsumura and Yoshiniri Oka(1982) : Influence
of Erosion on Corrosion, Boshoku Gijutsu, Vol 31, No.2,
pp. 67~69
- 16) 林祐助, 李鎮烈(1991): 케비테이션에 의한 베어링材의 腐食·
浸蝕舉動에 관한 研究(1), 韓國腐蝕學會誌, 20(4), pp. 285~
289
- 17) 梅村文夫·松創伸二·川本輝明(1989) : 炭素鋼とステンレス鋼
のエロージョン・コロジョオンに對する電氣化學的考察, 日本防
蝕技術, 36(10), pp. 628~634

- 18) 岡 良側(1990) : 固體粒子衝突エロージョンの腐蝕硬度依存性,
日本材料と環境, Vol. 39, No. 11, 610~616
- 19) 林祐助, 李鎭烈(1992) : 內燃機關用 슬라이드 베어링材의
캐비테이션 浸蝕舉動과 腐蝕影響 및 潤滑油의 舉動에 관한
研究, 한국어업기술학회지, 28(2), 171~183
- 20) 임우조, 정해규(1999) : 원통다관형 열교환기의 침식-부식
특성에 관한 연구(1), 한국어업기술학회지, Vol.35, No.2,
pp. 196~200
- 21) 前掲書(3), pp. 142~146
- 22) 前掲書(3), pp. 74 ~ 79
- 23) 片桐 晃(1973) : 金屬の腐食防食序論, 日本化學同人, pp.86-87
- 24) 임우조(1992) : 강 제어초의 부식특성과 방식에 관한 연구,
한국부식학회, Vol. 21, No. 2, pp. 120~129
- 25) 임우조, 윤병두(2001) : Mg유전양극에 의한 온수Boiler의
음극방식특성에 관한 연구(1), 한국어업기술학회지, Vol. 25,
No. 2, pp. 147~148.

사 사

본 연구를 통하여 논문이 완성되기까지 시종 헌신적인 지도와 격려를 베풀어주신 공학박사 임우조 지도교수님께 진심으로 감사드리며, 심사를 하시면서 조언과 충고를 아끼지 않으신 공학박사 이수중 교수님, 공학박사 이도형 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

이 논문이 완성되기까지 많은 도움을 주신 방식공학연구실의 윤병두, 구자점, 윤대영 학우에게도 고마운 마음을 전합니다. 그리고 본 연구 수행에 마음써주신 원기회 김종진 후배님께도 감사의 마음을 전합니다.

또 많은 시간을 협조하고 격려하여주신 한국해양수산연수원 영도캠퍼스의 수산교육부 교직원 여러분께도 깊은 감사를 드립니다.

특히, 옆에서 독려해주고 끝없는 사랑으로 뒷바라지 해준 아내 이심득 여사께 감사드리며, 귀여운 손자 령재의 천진한 모습에 힘을 얻었음을 생각하며 이 작은 결실을 가족과 함께 하고자 합니다.